

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-210324

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 23/00
C01G 45/00
C01G 51/00
C01G 53/00
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-014275

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 24.01.2000

(72)Inventor : MUKAI KAZUHIKO
NAKANO HIDEYUKI
OKUDA NARUAKI
SASAKI ITSUKI
TAKEUCHI YOJI
KOBAYASHI TETSUO
UKIYOU YOSHIO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery which is low in price and superior in a cycle characteristic, especially under high temperature.
SOLUTION: The lithium secondary battery is composed of a positive electrode which contains lithium manganese oxide compound expressed by the composition formula as $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4-z}$ (M is one of the followings, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, W, Mg, and Al; $0 < x < 0.2$, $0 < y < 0.5$, $0 < z < 0.2$), and the half band width of the (400) diffraction peak by the powder X ray diffraction method using $\text{CuK}\alpha$ beam is 0.02° to 0.1° ($^\circ$ is a diffraction angle), and the form of its first particles is octahedron as a positive electrode active substance, and a negative electrode which contains lithium titanium oxide compound expressed by the composition formula as $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$, ($0.5 < a < 3$, $1 < b < 2.5$) as a negative electrode active substance.

図面代用写真



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210324

(P2001-210324A)

(43) 公開日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	B
45/00		45/00	
51/00		51/00	A
53/00		53/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-14275 (P2000-14275)

(22) 出願日 平成12年1月24日 (2000.1.24)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
地の1

(72) 発明者 向 和彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

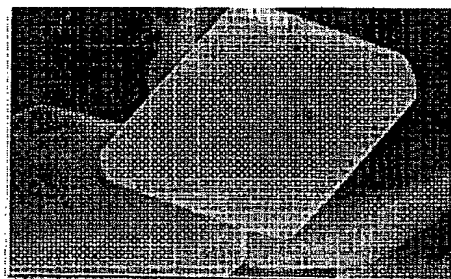
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安価であり、かつ、サイクル特性、特に高温下でのサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池を、組成式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4-z$ (MはTi、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、W、Mg、Alのうちの1種以上、 $0 \leq x < 0.2$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$) で表され、Cu K α 線を用いた粉末X線回折法による(400)回折ピークの半値幅が 0.02θ 以上 0.1θ 以下 (θ は回折角)であり、1次粒子の形状が八面体をなすリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として含む正極と、組成式 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ ($0.5 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 2.5$) で表されるリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として含む負極とを備えてなるように構成する。

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $Li_{1+x}MyMn_{2-x-y}O_{4-z}$ (M は Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Cu 、 W 、 Mg 、 Al のうちの1種以上、 $0 \leq x < 0.2$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$) で表され、 $CuK\alpha$ 線を用いた粉末X線回折法による(400)回折ピークの半値幅が 0.02θ 以上 0.1θ 以下(θ は回折角)であり、1次粒子の形状が八面体をなすリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として含む正極と、

組成式 $Li_aTi_bO_4$ ($0.5 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 2.5$) で表されるリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として含む負極とを備えてなるリチウム二次電池。

【請求項2】 前記リチウムマンガン複合酸化物は、前記1次粒子が凝集して2次粒子を形成している請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記リチウムマンガン複合酸化物は、前記2次粒子の球換算平均粒径が $5\mu m$ 以上 $25\mu m$ 以下であり、かつBET比表面積が $0.2m^2/g$ 以上 $2m^2/g$ 以下である請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記リチウムチタン複合酸化物は、その組成が $Li_{0.8}Ti_{2.2}O_4$ 、 $LiTi_2O_4$ 、 $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ 、 $Li_{1.14}Ti_{1.71}O_4$ となるものから選ばれた1種以上のものである請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記正極と前記負極との容量比(負極容量/正極容量)が 0.5 以上 1.5 以下である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用して充放電するリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯電話、パソコン等の小型化に伴い、エネルギー密度の高い二次電池が必要とされ、通信機器、情報関連機器の分野では、リチウム二次電池が広く普及するに至っている。また、資源問題、環境問題から、自動車の分野でも電気自動車に対する要望が高まり、安価であってかつ容量が大きく、サイクル特性が良好なリチウム二次電池の開発が急がれている。

【0003】 現在、リチウム二次電池の正極活物質には、4V級の二次電池を構成できるものとして、層状岩塩構造の $LiCoO_2$ が採用されるに至っている。 $LiCoO_2$ は、合成が容易でかつ取り扱いも比較的容易であることに加え、充放電サイクル特性において優れることから、 $LiCoO_2$ を正極活物質に使用する二次電池が主流となっている。

【0004】 ところが、コバルトは資源として少なく、 $LiCoO_2$ を正極活物質に使用した二次電池では、自動車用電池をにらんだ将来の量産化、大型化に対応し

く、また価格的にも極めて高価なものにならざるを得ない。そこでコバルトに代えて、比較的資源として豊富でありかつ安価なマンガンを構成元素として含む、スピネル構造の $LiMn_2O_4$ を正極活物質に用いる試みが為されている。

【0005】 しかし、 $LiMn_2O_4$ は、 $LiCoO_2$ に比べサイクル劣化が激しく、特に高温下においてそれが顕著であるため、厳しい使用環境下に置かれる電気自動車用電池としては未だ実用化されるに至っていない。 $LiMn_2O_4$ のサイクル劣化の機構は、未だ明らかではないが、正極活物質と電解液との反応によるMnの溶出、充放電を繰り返すことによる結晶構造の破壊等が考えられる。

【0006】 この $LiMn_2O_4$ のサイクル劣化の問題を解決する手段として、例えば特開平9-147867号公報等に示されるように、 $LiMn_2O_4$ の結晶のMnサイトを一部 Co 、 Cr 、 Fe 等で置換して結晶構造のを安定化させる手段、また、G.G. Amatucci et al., J. Power Sources 69, 11 (1997) に示されるように、電解液との反応を抑えるため正極をホウ素化合物で表面修飾する手段などが検討されている。

【0007】 従来、 $LiMn_2O_4$ は、一般に、 MnO_2 等のマンガン化合物の粉末と Li_2CO_3 等のリチウム化合物の粉末とを乾式混合させた混合物を焼成するといった固相反応法によって合成されている。しかし、この方法による合成では、結晶性に優れた $LiMn_2O_4$ を合成することは困難であり、特にMnサイトを他の元素で置換するような場合、置換元素が未反応のまま残存するといった現象を生じ易く、均一に置換することはさらに困難であった。このような未反応相の存在は、正極活物質としての容量低下を招くとともに、充放電時の相変化が大きいため、良好なサイクル特性を得られない一因ともなっていた。

【0008】 一方、リチウム二次電池のサイクル劣化は、正極のみならず、負極、非水電解液といった他の構成要素に依存する部分も大きい。現在主流となっているリチウム二次電池は、負極活物質に黒鉛、コークス、ハードカーボン等の炭素材料を用いたいわゆるリチウムイオン二次電池であるが、これらの炭素材料は、初回充放電時に不可逆反応が生じるといったリテンションの問題に加え、その還元電位が Li/Li^+ に対して約 $0.1V$ 付近と低く、負極表面上での非水電解液の分解を引き起こし易く、この現象に起因したサイクル劣化も問題となっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、結晶性の高いリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いることにより、リチウム二次電池のコストの低減を図るとともに、そのリチウム二次電池のサイクル特性、特に高温下でのサイクル特性を向上させる得るとの知見を

得た。また、負極活物質として、リチウムチタン複合酸化物を用いることにより負極および非水電解液に起因するサイクル劣化をも抑制できるとの知見を得た。つまり、リチウムチタン複合酸化物は、還元電位が Li/Li^+ に対して約1.5Vと高く、負極表面における非水電解液の分解を抑制できることに加え、その結晶構造の安定さから、負極および非水電解液に起因するサイクル劣化をも抑制できるとする知見である。

【0010】本発明は上記知見に基づきなされたものであり、安価であり、かつ、サイクル特性、特に高温下でのサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することを課題としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池は、組成式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4-z}$ （MはTi、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、W、Mg、Alのうちの1種以上、 $0 \leq x < 0.2$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ ）で表され、CuK α 線を用いた粉末X線回折法による（400）回折ピークの半値幅が 0.02θ 以上 0.1θ 以下（ θ は回折角）であり、1次粒子の形状が八面体をなすリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として含む正極と、組成式 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ （ $0.5 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 2.5$ ）で表されるリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として含む負極とを備えてなることを特徴とする。

【0012】つまり、正極については、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物であって、非常に結晶性のよいものを正極活物質に用いることにより、繰り返される充放電によっても結晶構造が崩壊されることなく、リチウム二次電池のサイクル特性が向上することとなる。

【0013】なお、八面体の1次粒子形状を表した走査型電子顕微鏡（SEM）写真については、例示として、図1に掲げる。この写真は、倍率70,000倍のもので、中央部に撮影されている八面体形状の1次粒子の大きさは、約6 μm である。八面体形状の1次粒子を有することによる作用は、現在のところ明らかでないが、充放電に伴う結晶格子の膨張・収縮を粒子間で吸収しやすいものとなり、正極を構成する要素の1つである導電材との接触不良に伴う導電性の低下を抑制するように作用するものと考えられる。

【0014】また、負極についていえば、例えば組成式 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ 等で表されるリチウムチタン複合酸化物を負極活物質に用いることにより、その結晶構造の安定さ、および、還元電位が比較的高く負極表面での非水電解液の分解を抑制できるという作用から、リチウム二次電池のサイクル特性が向上することになる。

【0015】したがって、上記正極および負極を対向させて構成した本発明のリチウム二次電池は、正極材料にCoをベースとする材料を用いないことによって安価で

あり、かつ、サイクル特性、特にリチウムマンガン複合酸化物で問題となっていた高温環境下で使用する場合のサイクル特性が改善された、耐久性に優れたリチウム二次電池となる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明のリチウム二次電池の実施形態について、正極活物質となるリチウムマンガン複合酸化物、負極活物質となるリチウムチタン複合酸化物、リチウム二次電池の全体構成の順に説明する。

10 【0017】〈リチウムマンガン複合酸化物〉本発明のリチウム二次電池の正極活物質となるリチウムマンガン複合酸化物（以下、「本リチウムマンガン複合酸化物」という）は、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物である。スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物の基本的な組成式は LiMn_2O_4 で表され、この化学量論的な LiMn_2O_4 を本正極活物質として用いることができる。

【0018】また、過剰のリチウムを結晶内に存在させたもの、結晶構造をより安定させるべくMnサイトの一部を他の金属で置換したもの、あるいはOサイトに欠損を生じたものをも用いることもできる。Mnサイトを置換させることのできる他の金属としては、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、W、Mg、Alを挙げることができ、これらのもののうち1種のものまたは2種以上のもので置換することができる。これらの置換可能な金属元素のうち、活物質合成の容易性、コスト等から総合的に判断すれば、置換元素にNiを用いるのが望ましい。

30 【0019】上記のすべてのリチウムマンガン酸化物を一般的な組成式で表せば、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4-z}$ （Mは、上記他の金属）となるが、リチウム二次電池の正極活物質としての特性を満足する置換および欠損の範囲が存在する。本リチウムマンガン複合酸化物としては、 $0 \leq x < 0.2$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ の範囲のものをを用いることができる。これは、 $x \geq 0.2$ の場合や $y \geq 0.5$ の場合には、固相法による製造が困難で、スピネル相以外の不純物相が生成して結晶性を低下させ、サイクル特性を劣化させる可能性があるからであり、また単位重量当たりの容量が減少し過ぎるからである。また、 $z \geq 0.2$ では、スピネル構造が破壊され結晶構造が不安定になり、サイクル劣化が大きくなるおそれがあるからである。なお、より望ましい範囲は、 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.3$ であり、 z の値は0に近い程よい。

40 【0020】本リチウムマンガン複合酸化物は、結晶性の高いスピネル構造である必要がある。結晶性の高さを定義する方法として、粉末X線回折法によるピークの半値幅を用いれば、スピネル構造固有の（400）面の反射によるピークが、 0.02θ 以上 0.1θ 以下（ θ は回折角）のものをを用いる。 0.1θ を超えるものの場合

は、結晶性が低く、正極活物質として用いたときには、繰り返される充放電によってスピネル構造の結晶構造が崩壊してサイクル特性の劣化が激しいものとなり、また 0.02θ 未満のものは、製造時間が非常に長時間に及ぶこととなり、かえって正極活物質のコストを引き上げることとなるからである。ちなみに、X線回折チャート上で、 (400) 面の回折ピークは、 2θ で $42\sim 45^\circ$ 位置に現れる。例えば、 $2\theta = 44^\circ$ のところにピークが現れた場合には、適正な半値幅は、 0.44° 以上 2.2° 以下となる。結晶性により優れたリチウムマンガン複合酸化物といった観点からは、 0.05θ 以下とするのがより望ましい。なお、Wilson法による格子歪みで表現する場合には、 0.035% 以下のものとするのが望ましい。

【0021】本リチウムマンガン複合酸化物はその1次粒子が八面体形状をしている。上述したが、この1次粒子を写した走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真については、図1に例示する。この写真は、倍率70,000倍のもので、中央部に撮影されている八面体形状の1次粒子の大きさは、約 $6\mu\text{m}$ である。また、本リチウムマンガン複合酸化物は、上述した八面体形状をした1次粒子が凝集し2次粒子を形成する粉末状のものを用いるのが望ましい。1次粒子が凝集して2次粒子を形成する様子を写したSEM写真については、図2に例示する。この写真の2次粒子の平均粒径 (球換算平均粒径) は約 $10\mu\text{m}$ となっている。

【0022】本リチウムマンガン複合酸化物の粒子形状と比較すべく、市販されている市販されている組成式 LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物のSEM写真を図3に示す。この写真のリチウムマンガン複合酸化物は非常に小さな不規則形状の1次粒子が集合した状態となっている。この状態のものと比べれば、八面体形状の1次粒子を有する本リチウムマンガン複合酸化物は結晶性のよいものであることが容易に確認できる。

【0023】本リチウムマンガン複合酸化物においては、2次粒子の粒子径も電池のサイクル特性を左右する。粒子径が大きすぎる場合は活物質内のイオン拡散性、電子伝導性が低下し、またデンドライトの析出による内部ショートの原因ともなる。また、粒子径が大きすぎる場合には、充填性が悪く、密度の高い正極が得られず、高容量の電池を構成するという点で劣るものとなる。これに対して、粒子径が小さすぎる場合は電解液との反応性が増し、活物質、電解液の分解を引き起こす原因となる。したがって2次粒子の平均粒径が、球換算平均粒径で $5\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いるのが望ましい。なお、この球換算平均粒径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置によって求めた値である。

【0024】粉末の比表面積もサイクル特性に影響を与える。そこで、高温でのサイクル劣化をより抑制するためには、比表面積が比較的小さいものを用いるのが望ま

しく、本リチウムマンガン複合酸化物では、BET比表面積が $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものを用いるのが望ましい。上記2次粒子径との関係と同様、 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合は、大きな容量の電池を構成するのが難しくなり、また、 $2\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合は、電解液の分解が起こりやすくサイクル特性の点で劣るものとなるからである。なお、BET比表面積は N_2 吸着1点法によって求めた値とする。

【0025】本リチウムマンガン複合酸化物を製造方法は特に限定するものではないが、以下の方法により容易に製造することができる。その製造方法は、Liを含有する原料と、Mnを含有する原料と、必要に応じて前記金属Mを含有する原料とを、湿式粉碎・混合して混合物を得る粉碎混合工程と、前記粉碎混合工程で得られた混合物を焼成してリチウムマンガン複合酸化物を得る焼成工程とを有する製造方法である。つまり、この製造方法では、従来の固相反応法と異なり、焼成工程前に湿式で粉碎混合工程を行い、この工程で均一な混合物を作製することによって、その後の焼成工程を経たりチウムマンガン複合酸化物は、均一でかつ非常に結晶性のよいものとなる。

【0026】製造するための原料には、Li源となるリチウム化合物、Mn源となるマンガン化合物、Mnサイトをその他の金属で置換する場合はその置換金属を含有する化合物を用いる。これらの化合物は、特に限定されるものではないが、これらの金属が安定的に存在する価数となっている化合物であることが望ましい。例えば、マンガン化合物には MnO_2 、 Mn_3O_4 、 $\text{Mn}(\text{COOH})_2$ 等が、リチウム化合物には、 Li_2CO_3 、 $\text{Li}(\text{OH})$ 、 Li_2O 、 LiI 、 LiNO_3 等が挙げられる。また置換金属を含む化合物も酸化物、水酸化物等を用いることができる。例えばNiで置換する場合には、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等を用いることができる。

【0027】粉碎混合工程は、上記化合物を、得ようとするリチウムマンガン複合酸化物のLi、Mn、置換金属の組成比に応じた割合で混合させる。混合にはボールミル、ビスコミル、アトライター等を用いて、湿式で行う。ボールミル、ビスコミル、アトライター等を用いる理由は、混合と同時に粉碎を行うことができ、しかも粉碎混合時間等の条件を変更することにより、任意の粒径および粒度分布をもつ混合物が得られることにある。湿式で行うのは、均一な混合物を得るためである。なお、ボールミル、ビスコミル、アトライター等のなかでは、ボールの大きさ、種類を変えることによって混合粉碎条件を容易に変更できるという理由から、ボールミルを用いるのがより望ましい。

【0028】ボールミルで粉碎混合を行う場合、ボールミルのポットおよびポット内に入れるボールには、原料と反応しにくく、重く、硬く、かつ摩耗しにくい必要があるという理由から、セラミック材料を用いるのが望ま

発

しい。中でも硬質である Si_3N_4 、 ZrO_2 等の材質のものがより好ましい。また湿式とするために混入させる液体には、水、アルコール、ヘキサン等様々なものが用いられる。中でも、原料と反応せず、また蒸発後に凝固しにくいものが望ましく、コスト面等を総合的に考慮すれば、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の工業用アルコールを用いるのが望ましい。

【0029】ボールミルによって粉碎混合を行う場合、粉碎混合時間は、原料化合物の粒度および得ようとするリチウムマンガン複合酸化物の粒度等によって変化させる必要があるが、2時間以上100時間以下であることが望ましい。これは、2時間未満の場合は、均一な混合が達成できないからであり、100時間を超える場合は、得られるリチウムマンガン複合酸化物の粒径が小さくなりすぎまた製造コストをいたずらに押し上げることとなるからである。混合物の均一性、製造コスト等を総合的に勘案すれば、4時間以上24時間以下とするのがさらに望ましい。

【0030】焼成工程は、上記粉碎混合工程によって得られた混合物を、焼成する工程である。焼成に用いられる炉は、特に限定されるものではなく、通常の固相反応法による合成で用いることができるものであればいずれのものをも用いることができる。焼成温度は、600℃以上1200℃以下とするのが望ましい。600℃未満の場合は、結晶粒の成長に時間がかかりすぎ、また1200℃を超える場合は、スピネル構造の結晶が分解してしまうからである。結晶性のより高いスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を得るためには900℃以上950℃以下の温度で焼成するのがより望ましい。焼成時間は、焼成温度にもよるが、5時間以上50時間以下とすることが望ましい。

【0031】〈リチウムチタン複合酸化物〉本発明のリチウム二次電池の負極活物質となるリチウムチタン複合酸化物（以下、「本リチウムチタン複合酸化物」という）は、組成式 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ （ $0.5 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 2.5$ ）で表されるリチウムチタン複合酸化物である。本リチウムチタン複合酸化物は、その結晶構造がスピネル構造あるいはそれに類似する構造となっており、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折によれば、結晶構造中の面間隔が少なくとも4.84 Å、2.53 Å、2.09 Å、1.48 Å（各面間とも±0.1 Å）となる回折面（反射面）において、回折ピークが存在することを特徴とする。

【0032】この結晶構造をもつ本リチウムチタン複合酸化物は、結晶構造が安定しており、充放電に伴うリチウムの吸蔵・離脱によっても、その基本となる構造が崩壊しにくく、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成できる負極活物質材料となり得る。種々ある組成の中でも、結晶構造の安定という点では、組成式 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ で表されるものが優れており、これらのうちの1種のみを単独でまたは2種以上のものを混合して用いることが望ましい。負極活物質として用いた場合、合成が容易で容量が大きくまた結晶構造がより安定しているという点からすれば、組成式 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ で表されるものを用いることがより望ましい。

ちなみに、組成式 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ は、それぞれ組成式 $\text{Li}_4\text{Ti}_{11}\text{O}_{20}$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と表すこともできる。

【0033】本リチウムチタン複合酸化物はその製造方法を特に限定するものでないが、リチウム源となるリチウム化合物とチタン源となる酸化チタンとを混合し、この混合物を焼成することによって容易に合成することができる。リチウム化合物としては、 Li_2CO_3 、 $\text{Li}(\text{OH})$ 等を用いることができる。焼成は、酸素気流中あるいは大気中に行う。それぞれの原料の混合割合は、合成しようとするリチウムチタン複合酸化物の組成に応じた割合とすればよい。焼成は、その温度が低すぎると活物質として良好な特性となる程に成長した粒径のものを得ることができず、また、高すぎると副相として生じるルチル型酸化チタン相（ TiO_2 相）の含有割合が多くなることから、焼成温度は、500～1000℃とするのが望ましい。より望ましくは、700～900℃とするのがよい。

【0034】副相として生じる酸化チタン相を完全に消滅させることは困難を伴う。この酸化チタン相は、上記リチウムチタン複合酸化物の主相と混晶状態で生成されるため、少量存在するのであれば、負極活物質として用いた場合の充放電特性、サイクル特性を極度に悪化させるものとはならない。したがって、本リチウムチタン複合酸化物は、この酸化チタンを混晶状態で含有するものであってもよく、また本明細書において、「リチウムチタン複合酸化物」とは、それを含むことを意味する。

【0035】〈リチウム二次電池の全体構成〉リチウム二次電池の正極は、上記本リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、これに導電材および結着剤を混合し、必要に応じ適当な溶剤を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後必要に応じプレス等によって正極合材の密度を高めることによって形成する。なお、本リチウムマンガン複合酸化物だけで正極活物質を構成することもできるが、リチウム二次電池の特性改善等を目的として、本リチウムマンガン複合酸化物に、既に公知の LiCoO_2 、 LiNiO_2 等他のリチウム複合酸化物、あるいは結晶性の低いスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物等を混合して正極活物質とするものであっても構わない。

【0036】導電材は、リチウムマンガン複合酸化物がそれ自身の電気比抵抗が大きいことから、正極の電気伝

銦

導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体のうち1種のものをまたは2種以上のものを混合して用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。また、これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0037】負極は、上記本リチウムチタン複合酸化物を負極活物質とし、これに導電材および結着剤を混合し、必要に応じ適当な溶剤を加えて、ペースト状の負極合材としたものを、銅等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後必要に応じプレス等によって負極合材の密度を高めることによって形成する。なお、本リチウムチタン複合酸化物だけで負極活物質を構成することもできるが、リチウム二次電池の特性改善等を目的として、本リチウムマンガン複合酸化物に、既に公知の炭素材料等を混合して負極活物質とするものであっても構わない。

【0038】導電材は、正極同様、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体のうち1種のものをまたは2種以上のものを混合して用いることができる。結着剤も、正極同様、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。また、溶剤も、正極同様、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0039】本発明のリチウム二次電池では、一般のリチウム二次電池と同様、正極および負極の他に、正極と負極の間に挟装されるセパレータ、非水電解液等を構成要素とする。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。また非水電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム塩を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を用いることができる。

【0040】以上のように構成される本発明のリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型、コイン型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を

採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池が完成させられる。

【0041】なお、本発明のリチウム二次電池は、サイクル特性の改善を目指すものであり、このためには、正極と負極との容量比（負極容量/正極容量）を0.5以上1.5以下とすることが望ましい。この容量比が0.5未満の場合は、正極を基準とした場合の電池容量が低下しすぎることとなり、また、容量比が1.5を超える場合は、正極が高電位になりすぎ、電解液との分解反応が促進されることでサイクル特性が低下するからである。電池容量とサイクル特性のバランスの良好なりチウム二次電池とするためには、容量比を0.8以上1.1以下とすることがより望ましい。

【0042】なお、ここで、「正極容量」、「負極容量」とは、それぞれ、対極を金属リチウムとする電気化学セルを構成して定電流定電圧充電一定電流放電を行ったときに得られる可逆的に利用できる最大の容量を意味し、本明細書では、「正極容量」、「負極容量」は、上記電気化学セルにおいて、電圧範囲をそれぞれ4.3V~3.5V、1.5V~0Vとし、定電流充電および定電流放電時の電流密度を0.1mA/cm²とする上記充放電を行って評価した場合の値を採用するものとする。

【0043】以上、本発明のリチウム二次電池の実施形態について説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のリチウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

【0044】

【実施例】上記実施形態に基づき種々のリチウム二次電池を実施例として作製した。また、これと比較すべく、負極活物質に黒鉛質材料を用いたリチウム二次電池、および、1次粒子が八面体形状をしていないリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を比較例として作製した。これら実施例および比較例の二次電池に対して、充放電サイクル試験を行い、それぞれの二次電池のサイクル特性を評価した。以下に、実施例および比較例の二次電池の代表的なものを説明し、その評価について説明する。

【0045】〈実施例1のリチウム二次電池〉本リチウム二次電池の正極活物質には、組成式 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物を用いた。このリチウムマンガン複合酸化物は、Li源として Li_2CO_3 を、Mn源として MnO_2 を、Ni源として $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用い、これらを上記実施形態で説明したような方法により湿式で粉碎混合し、酸素気流中、930℃で12時間焼成することにより合成した。

【0046】合成した $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ は、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折分析法により、スピネル構造を有することが確認でき、(400)回折ピークの半値幅が 0.08° であることが確認された。また、1次粒子は図1の写真に示すような八面体形状をしており、この1次粒子が凝集して形成する2次粒子の平均粒径は約 $10\mu\text{m}$ であった。さらに、このリチウムマンガン複合酸化物のBET比表面積は、 $0.37\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0047】本リチウム二次電池の負極活物質には、組成式 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ で表されるリチウムチタン複合酸化物を用いた。このリチウムチタン複合酸化物は、 Li 源として Li_2CO_3 を、チタン源としてアナターゼ型 TiO_2 を用い、これらを所定割合混合し、酸素気流中、 800°C で12時間焼成することにより合成した。合成したリチウムチタン複合酸化物は、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折分析法により、面間隔 4.83\AA 、 2.52\AA 、 2.09\AA 、 1.48\AA となる回折面(反射面)によって得られるそれぞれの回折ピークが存在することが確認できた。

【0048】正極は、上記リチウムマンガン複合酸化物の90重量部に、導電材としてカーボンブラックを7重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部混合し、適量のN-メチルー2-ピロリドンを追加して混練することでペースト状の正極合材を得、この正極合材を厚さ $20\mu\text{m}$ のAl箔製正極集電体の両面に塗布、乾燥し、プレス工程を経て、シート状のものを作製した。

【0049】負極は、上記リチウムチタン複合酸化物の90重量部に、導電材としてカーボンブラックを5重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、適量のN-メチルー2-ピロリドンを追加して混練することでペースト状の負極合材を得、この負極合材を厚さ $10\mu\text{m}$ のCu箔製正極集電体の両面に塗布、乾燥し、プレス工程を経て、シート状のものを作製した。

【0050】上記正極および負極をそれぞれ所定の大きさに裁断し、裁断した正極と負極とを、その間に厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレータを挟装して捲回し、ロール状の電極体を形成した。この電極体に集電用リードを付設し、18650型電池ケースに挿入し、その後その電池ケース内に非水電解液を注入した。非水電解液には、エチレンカーボネートをジエチルカーボネートとを体積比で1:1に混合した混合溶媒に LiPF_6 を1Mの濃度で溶解させたものを用いた。最後に電池ケースを密封して、本実施例1のリチウム二次電池を完成させた。

【0051】なお、本リチウム二次電池は、正極と負極との容量比(負極容量/正極容量)が1.1となるように、正極および負極を作製している。なお正極容量および負極容量は、上記実施形態で説明した条件によるもの

で、それぞれの電極に含まれる正極活物質質量および負極活物質質量を調整することによって、正極と負極との容量比を決定した。ちなみに、その際の基準となる容量は、正極活物質である上記リチウムマンガン複合酸化物については、単位重量当たり 120mAh/g 、負極活物質である上記リチウムチタン複合酸化物については、単位重量当たり 160mAh/g という値を採用している。

【0052】〈実施例2のリチウム二次電池〉本リチウム二次電池は、上記実施例1の二次電池において、それぞれの電極に含まれる正極活物質質量および負極活物質質量を調整して、正極と負極との容量比を0.7に変更したものである。他の構成は、実施例1の二次電池と同様である。

【0053】〈比較例1のリチウム二次電池〉本リチウム二次電池は、負極活物質に黒鉛化メソフェーズ小球体を用いたリチウム二次電池である。負極は、この黒鉛化メソフェーズ小球体の90重量部に、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部混合し、適量のN-メチルー2-ピロリドンを追加して混練することでペースト状の負極合材を得、この負極合材を厚さ $10\mu\text{m}$ のCu箔製正極集電体の両面に塗布、乾燥し、プレス工程を経て作製されたシート状のものである。正極と負極との容量比は、1.2とし、他の構成は、実施例1の二次電池と同様である。ちなみに、正極と負極との容量比を決定する際の基準となる容量は、負極活物質である黒鉛化メソフェーズ小球体については、単位重量当たり 330mAh/g という値を採用している。

【0054】〈比較例2のリチウム二次電池〉本リチウム二次電池は、負極活物質に黒鉛化メソフェーズ小球体を用い、かつ、正極活物質となるリチウムマンガン複合酸化物に、1次粒子が八面体形状をしていない、言い換えれば、図3に示すような不定形な1次粒子を有するものを用いた二次電池である。

【0055】本リチウム二次電池に用いたリチウムマンガン複合酸化物は、組成式 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ で表されるもので、 Li 源として Li_2CO_3 を、 Mn 源として MnO_2 を、 Co 源として $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を用い、乾式ミキサーで混合し、酸素気流中、 930°C 、12時間焼成することによって合成した。このリチウムマンガン複合酸化物は、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折法による(400)回折ピークの半値幅が 0.19° であり、2次粒子の平均粒径が $25\mu\text{m}$ 、BET比表面積は、 $0.21\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0056】なお、本リチウム二次電池は、負極を始め正極活物質を除く他の構成が比較例1の二次電池と同様であり、正極と負極との容量比を1.2としている。ちなみに、正極と負極との容量比を決定する際の基準となる容量は、このリチウムマンガン複合酸化物については、単位重量当たり 120mAh/g という値を採用している。

【0057】〈サイクル特性の評価〉上記実施例および比較例の二次電池に対して、充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、リチウム二次電池が実際に使用される上限温度と目される60℃の高温環境下で行った。実施例1および実施例2の二次電池に対する充放電サイクルの条件は、充電終止電圧2.7Vまで電流密度1mA/cm²の定電流で充電を行い、次いで放電終止電圧1.5Vまで電流密度1mA/cm²の定電流で放電を行うことを1サイクルとするものである。また、比較例1および比較例2の二次電池に対する充放電サイクルの条件は、充電終止電圧4.2Vまで電流密度1mA/cm²の定電流で充電を行い、次いで放電終止電圧3.0Vまで電流密度1mA/cm²の定電流で放電を行うことを1サイクルとするものである。すべての二次電池に対して、それらのサイクルを300サイクル以上繰り返すものとした。

【0058】充放電サイクル試験の結果として、それぞれの二次電池の各サイクルにおける正極活物質重量当たりの放電容量を図4に、また、それぞれの二次電池の各サイクルにおける容量維持率（そのサイクルにおける放電容量／1サイクル目の放電容量×100%）を図5に示す。

【0059】図4および図5から明らかなように、炭素材料を負極活物質に用いた比較例1および比較例2の二次電池は、充放電サイクルを重ねるにつれ放電容量が大きく減少し、サイクル劣化が激しい二次電池であることが判る。また、結晶性の悪いリチウムマンガン複合酸化物を用いた実施例2の二次電池は、放電容量自体が初期の段階から小さく、正極活物質となるリチウムマンガン複合酸化物の結晶性が、サイクル特性のみならず放電容量の大きさにも影響を与えることが確認できる。

【0060】これに対して、本発明のリチウム二次電池である実施例1および実施例2の二次電池は、充放電サイクルを経ても放電容量の減少が小さく、サイクル特性の良好な二次電池であることが確認できる。なお、正極と負極との容量比を小さくすれば、サイクル特性が良好

となる代わりに、放電容量自体が小さく、バランスのとれたリチウム二次電池とするには、正極と負極との容量比が、0.8～1.1の範囲とすることがより望ましいことが確認できる。ちなみに正極と負極との容量比が比較的小さい実施例2の二次電池の場合、充放電サイクルの初期において、放電容量がサイクルの進行に伴い上昇する現象が見られるが、これは、負極全体を使用することで導電パスや電解液との濡れ性等の“なじみ”が良くなったためと考えられる。

【0061】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池は、結晶性の高いリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、リチウムチタン複合酸化物を負極活物質として構成される。このような構成とすることで、本発明のリチウム二次電池は、安価であるというメリットを活かしつつ、サイクル特性、特に高温下でのサイクル特性が良好なリチウム二次電池となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウム二次電池に正極活物質として用いるリチウムマンガン複合酸化物の1次粒子を写したSEM写真を示す。

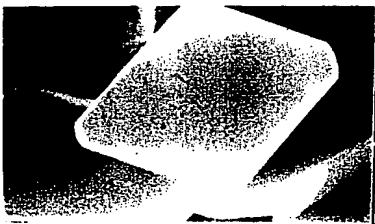
【図2】 本発明のリチウム二次電池に正極活物質として用いるリチウムマンガン複合酸化物において、1次粒子が凝集して2次粒子を形成する様子を写したSEM写真を示す。

【図3】 本発明のリチウム二次電池に用いるリチウムマンガン複合酸化物と異なる結晶性の悪いリチウムマンガン複合酸化物において、不規則形状の1次粒子が集合した状態を写したSEM写真を示す。

【図4】 充放電サイクル試験の結果として、本発明の実施例および比較例のリチウム二次電池の各サイクルにおける正極活物質重量当たりの放電容量を示す。

【図5】 充放電サイクル試験の結果として、本発明の実施例および比較例のリチウム二次電池の各サイクルにおける容量維持率を示す。

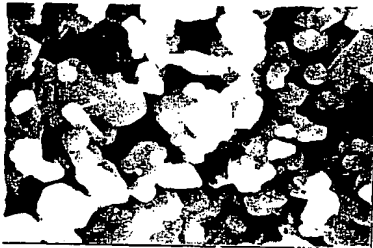
【図1】



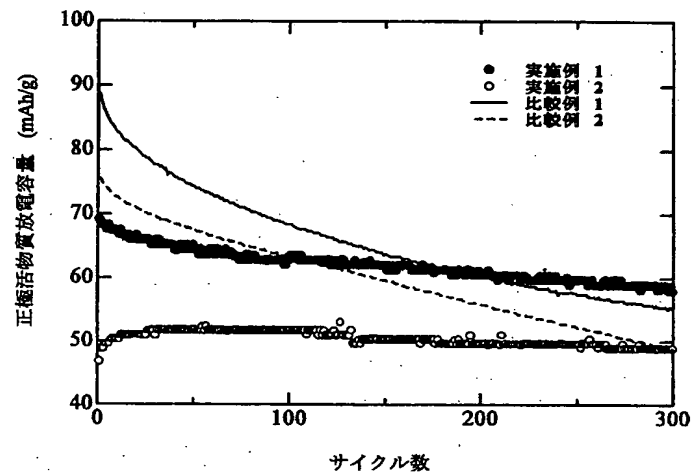
【図2】



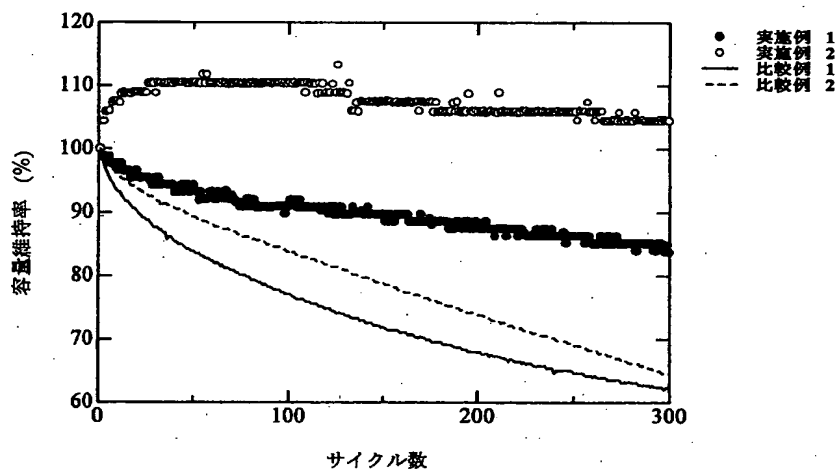
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成12年12月6日(2000.12.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

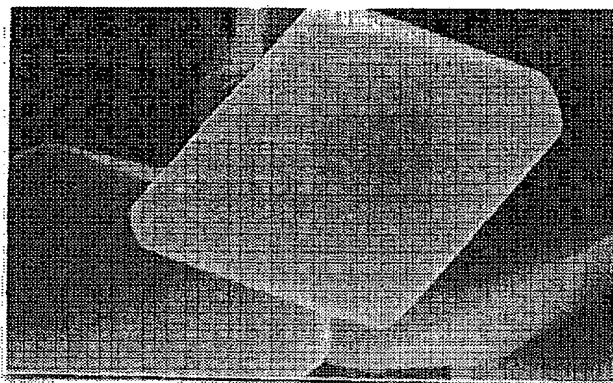
【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

図面代用写真



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

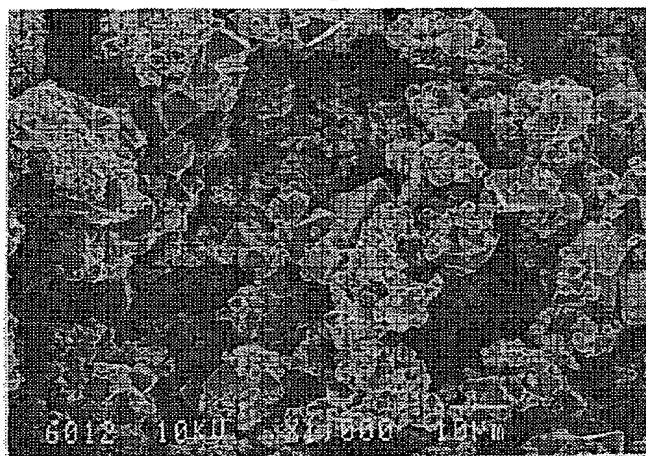
【補正対象項目名】図2

* 【補正方法】変更

【補正内容】

* 【図2】

図面代用写真



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

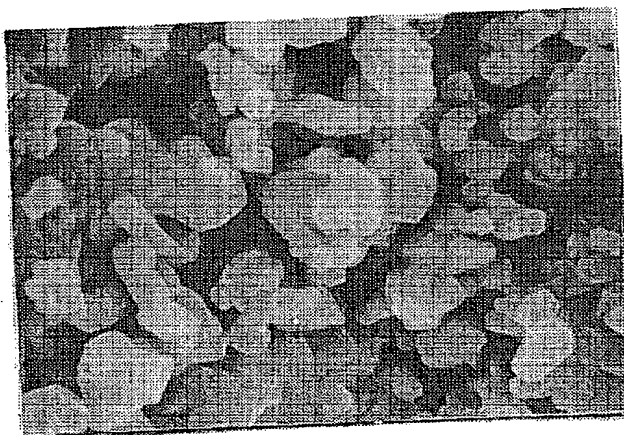
【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

図面代用写真



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコ-ド* (参考)
H O 1 M	4/02	H O 1 M	4/02
	10/40		10/40
			C
			D
			Z
(72) 発明者	奥田 匠昭	(72) 発明者	竹内 要二
	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
	地の1 株式会社豊田中央研究所内		地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者	佐々木 巖	(72) 発明者	小林 哲郎
	愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
	地の1 株式会社豊田中央研究所内		地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	右京 良雄
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
			地の1 株式会社豊田中央研究所内